

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS


REC'D 24 APR 2006

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000055206/JM	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/014454	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18.12.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 22.12.2003
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. B01J23/46 B01J37/18 C07D303/30 C08G59/24 B01J21/08		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 6 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Berichts</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 20.01.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.04.2006	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Holzwarth, A Tel. +49 89 2399-7269	



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014454

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-26 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-44 eingegangen am 22.10.2005 mit Schreiben vom 20.10.2005

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014454

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 4-14
Nein: Ansprüche 1-3 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 4-44
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-44
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO 02/100538 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; BOETTCHER, ARND;
VANOPPEN, DOMINIC; ARNDT, JA) 19. Dezember 2002 (2002-12-19)

Die Dokumente D5 und D6 wurden im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben.
Kopien der Dokumente liegen bei.

D5: WO 98/56498

D6: WO 2004/102162

1. Die vorliegende Anmeldung erfüllt aus den folgenden Gründen nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT:

D5 (Fig. 6, 7, 9; Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 3; Ansprüche 1, 13; Seite 16, Zeile 17 - Seite 17, Zeile 9; Seite 18, Zeilen 6-12) offenbart amorphe Siliziumdioxid-haltige Träger. Für einige dieser Träger sind ²⁹Si-NMR-Spektren offenbart. Alle diese Spektren zeigen ein prozentuales Verhältnis von Q₂/Q₃ kleiner 15, so daß generell von einem Q₂/Q₃-Verhältnis von kleiner 15 auszugehen ist. Die Träger können Ruthenium enthalten und sind damit Ruthenium-Heterogenkatalysatoren.

Folglich ist der Gegenstand mindestens der Ansprüche 1-3 gegenüber D5 im Sinne von Artikel 33(2) PCT nicht neu.

2. Das nachgereichte Beispiel weist einen Effekt gegenüber dem nächsten Stand der Technik D1 (Seite 4, Zeilen 13-35; Seite 10; Zeilen 39-41; Ansprüche 1-4) nach, da das Ruthenium-Leaching gegenüber einem Katalysator nach Anspruch 1 (Verwendung eines Silica-Trägers mit Q₂/Q₃ kleiner 25%) deutlich verringert ist. Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 15-29

und damit 30-44 neu und erfinderisch.

Die Beispiele der vorliegenden Anmeldung weisen auch nach, daß die Verwendung eines destillierten Feeds Vorteile bezüglich des Hydrierverfahrens mit sich bringt, da der Ru/SiO₂-Katalysator dann weniger schnell deaktiviert.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

D6 ist ein Dokument, das nach dem Anmeldedatum der vorliegenden Anmeldung veröffentlicht wurde, aber mit einem Anmeldedatum (Priorität), das vor dem der vorliegenden Anmeldung liegt. **D6** ist damit für die PCT-Phase nicht von Bedeutung, kann aber in einer nationalen Phase Bedeutung erlangen.

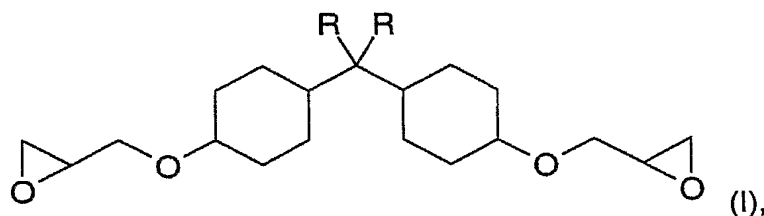
D6 (Fig. 5; Absätze [0039], [0050], [0053]) offenbart amorphe Siliziumdioxid-haltige Träger. Für einige dieser Träger sind ²⁹Si-NMR-Spektren offenbart. Alle diese Spektren zeigen ein prozentuales Verhältnis von Q₂/Q₃ kleiner 15, so daß generell von einem Q₂/Q₃-Verhältnis von kleiner 15 auszugehen ist. Die Träger können Ruthenium enthalten und sind damit Ruthenium-Heterogenkatalysatoren.

Folglich wird der Gegenstand mindestens der Ansprüche 1-3 durch D6 vorweggenommen.

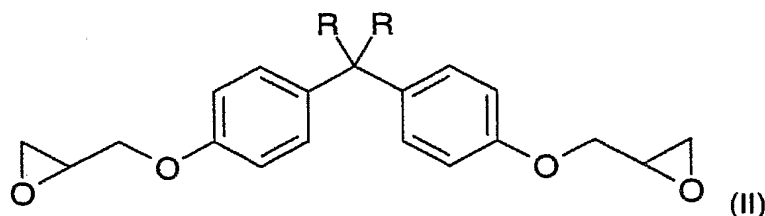
Patentansprüche

1. Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend ein Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25 ist.
2. Ruthenium-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 20 ist.
3. Ruthenium-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 15 ist.
4. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid die Konzentration an Al(III) und Fe(II und/oder III) in Summe kleiner 300 Gew.-ppm beträgt.
5. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid die Konzentration an Al(III) und Fe(II und/oder III) in Summe kleiner 200 Gew.-ppm beträgt.
6. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $\text{M(II)} : (\text{Al(III)} + \text{Fe(II und/oder III)}) > 0,5$ enthält.
7. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $\text{M(II)} : (\text{Al(III)} + \text{Fe(II und/oder III)}) > 1$ enthält.
8. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $\text{M(II)} : (\text{Al(III)} + \text{Fe(II und/oder III)}) > 3$ enthält.
9. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den Katalysator durch ein- oder mehrfache Tränkung des Trägermaterials mit einer Lösung von Ruthenium(III)acetat, Trocknung und Reduktion herstellt.
10. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche (nach DIN 66131) im Bereich von 30 bis 700 m^2/g aufweist.

11. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Ruthenium in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials, enthält.
12. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator weniger als 0,05 Gew.-% Halogenid (ionenchromatographisch bestimmt), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.
13. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus einem Trägermaterial auf Basis Siliziumdioxid und elementarem Ruthenium besteht, wobei das Ruthenium als Schale an der Katalysatoroberfläche konzentriert ist.
14. Ruthenium-Katalysator nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium in der Schale teilweise oder vollständig kristallin vorliegt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



- 25 in der R CH₃ oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



- 30 in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ruthenium-Heterogenkatalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 einsetzt.

29

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 10 Gew.-% aufweist.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 5 Gew.-% aufweist.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 1,5 Gew.-% aufweist.
- 15 19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 0,5 Gew.-% aufweist.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200 °C und für weitere 2 h auf 300 °C bei jeweils 3 mbar bestimmt wird.
- 25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) bestimmt wird.
22. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der mittels GPC-Messung bestimmte Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern in Flächen-% einem Gehalt in Gew.-% gleichgesetzt wird.
- 30 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Bisglycidylether ein per GPC-Messung bestimmtes Molgewicht im Bereich von 380 bis 1500 g/mol aufweisen.
- 35 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Bisglycidylether für R = H ein Molgewicht im Bereich von 568 bis 1338 g/mol und für R = CH₃ ein Molgewicht im Bereich von 624 bis 1478 g/mol aufweisen.
- 40 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150°C durchführt.

30

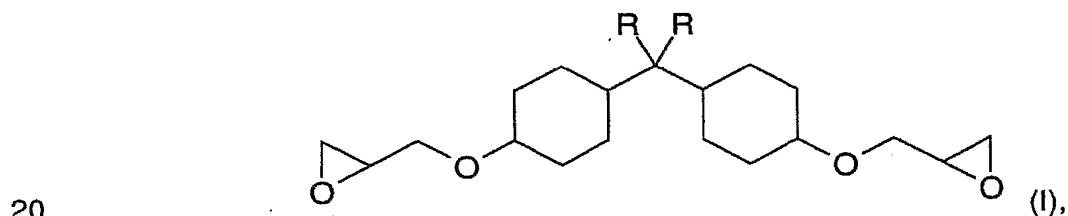
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einem Wasserstoffabsolutdruck im Bereich von 10 bis 325 bar durchführt.

5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung an einem Katalysatorfestbett durchführt.

10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in flüssiger Phase, enthaltend den Katalysator in Form einer Suspension, durchführt.

15 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass man den aromatischen Bisglycidylether der Formel II als Lösung in einem gegenüber der Hydrierung inerten organischen Lösungsmittel einsetzt, wobei die Lösung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, Wasser enthält.

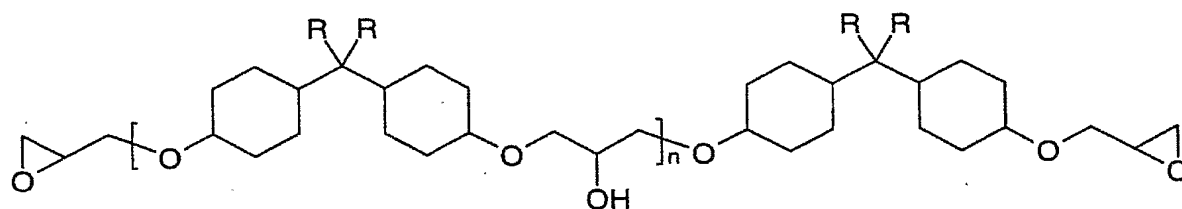
30. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 29 zur Herstellung von Bisglycidylethern der Formel I



in der R CH₃ oder H bedeutet,

die einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern der Formel

25



mit n = 1, 2, 3 oder 4, von weniger als 10 Gew.-% aufweisen.

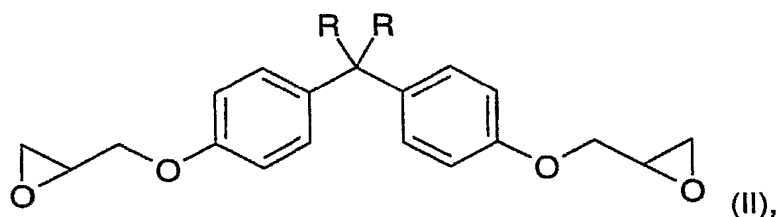
30 31. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 5 Gew.-% aufweisen.

31

32. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 1,5 Gew.-% aufweisen.
- 5 33. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 0,5 Gew.-% aufweisen.
- 10 34. Verfahren nach den Ansprüchen 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200°C und für weitere 2 h auf 300°C bei jeweils 3 mbar bestimmt wird.
- 15 35. Verfahren nach den Ansprüchen 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) bestimmt wird.
- 20 36. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der mittels GPC-Messung bestimmte Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern in Flächen-% einem Gehalt in Gew.-% gleichgesetzt wird.
- 25 37. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen nach DIN 51408 bestimmten Gesamtchlorgehalt von kleiner 1000 Gew.-ppm aufweisen.
- 30 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmten Rutheniumgehalt von kleiner 0,3 Gew.-ppm aufweisen.
- 35 39. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I eine nach DIN ISO 6271 bestimmte Platin-Cobalt-Farbzahl (APHA-Farbzahl) von kleiner 30 aufweisen.
- 40 40. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I nach der Norm ASTM-D-1652-88 bestimmte Epoxy-Äquivalente im Bereich von 170 bis 240 g/Äquivalente aufweisen.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I einen nach DIN 53188 bestimmten Anteil an hydrolysierbaren Chlor von kleiner 500 Gew.-ppm aufweisen.

32

42. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I eine nach DIN 51562 bestimmte kinematische Viskosität von kleiner $800 \text{ mm}^2 / \text{s}$ bei 25°C aufweisen.
- 5 43. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisglycidylether der Formel I ein cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 44-63 % : 34-53 % : 3-22 % aufweisen.
- 10 44. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass der Bisglycidylether durch vollständige Hydrierung der aromatischen Kerne eines Bisglycidylethers der Formel II



- 15 in der R CH_3 oder H bedeutet, erhalten wird, wobei der Hydrierungsgrad $> 98 \%$ beträgt.